

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
05.03.1997 Patentblatt 1997/10

(51) Int. Cl.⁶: G01N 13/02

(21) Anmeldenummer: 96111679.5

(22) Anmeldetag: 19.07.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
ES FR GB IT SE

(30) Priorität: 12.08.1995 DE 19529787

(71) Anmelder: FORON Hausgeräte GmbH
D-09518 Niederschmiedeberg (DE)

(72) Erfinder:
• Böttger, Axel, Dr.-Ing.
01309 Dresden (DE)

• Krolop, Jens, Dipl.-Ing.
01189 Dresden (DE)
• Münzner, Rainer, Dipl.-Ing.
08340 Schwarzenberg (DE)
• Schulze, Lothar, Dr.-Ing.
01139 Dresden (DE)

(74) Vertreter: Wellner, Hans
FORON Waschgeräte GmbH,
Wildenauer Weg 3
D-08340 Schwarzenberg (DE)

(54) **Verfahren und Einrichtung zur füllstandsunabhängigen Messung der Oberflächenspannung flüssiger Substanzen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bestimmen und Beeinflussen der Qualität von Lösungen mit oberflächenaktiven Substanzen z.B. von Reinigungs- und Waschflüssigkeiten beim Wasch- und/oder Spülprozeß für Textilgut, sowie eine Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens wobei diese in Geräten für den Haushalt, unabhängig vom eingesetzten Waschmittel, angewendet werden sollen. Die Aufgabe, ein Verfahren und eine Einrichtung zu schaffen, welche, auf der Basis der Messung der dynamischen Oberflächenspannung in einer tensidhaltigen Lösung, die erforderliche Waschmittelkonzentration gewährleistet, wird dadurch gelöst, daß während des Waschens und/oder Spülens ein gasförmiger Volumenstrom in die zu messende Flüssigkeit eingeleitet und der Maximalwert des Volumenstromes und/oder des Maximalwertes der ersten Ableitung des Druckes während des Blasenabrisches oder die Differenz zwischen dem Maximal- und dem Minimalwert des Zeitverlaufs dieser Meßgrößen für einen Blasenabrisß gemessen wird.

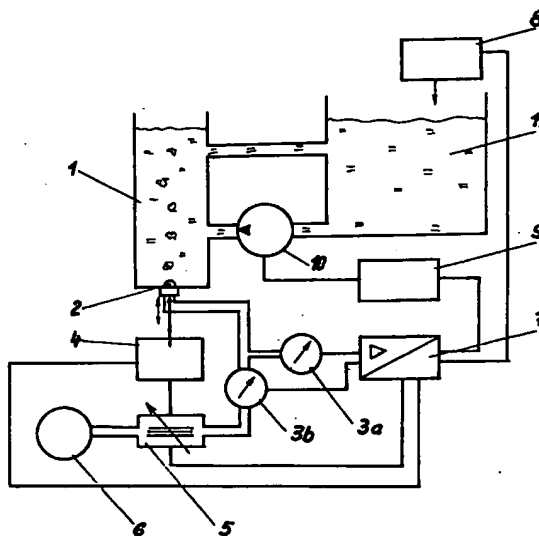


Fig. 4

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Bestimmung und Beeinflussung der Qualität von Lösungen bzw. Flüssigkeiten mit oberflächenaktiven Substanzen z.B. Reinigungslösungen, vorzugsweise bei Wasch- und/oder Spülprozessen für Textilgut sowie eine Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens wobei diese vorzugsweise auf die Anwendung in Geräten für den Haushalt gerichtet sind.

Die Wirkung von Tensiden als oberflächenaktive Substanzen z.B. als Reinigungsmittel in Waschlösungen, in Entfetterlösungen zur Oberflächenreinigung beim Feuerverzinken, in Lacken und in anderen technischen Flüssigkeiten läßt sich aus dem Verhalten der Oberflächenspannung der jeweiligen Lösung bestimmen. Dabei unterscheidet man zwischen der statischen und der dynamischen Messung der Oberflächenspannung. Die statischen Meßverfahren werden vorrangig bei geringen Tensidkonzentrationen unterhalb der kritischen Micellbildungskonzentration (CMC) angewendet. Bei hohen Konzentrationen lassen sich die charakteristischen Eigenschaften von Tensidlösungen, wie z.B. die Konzentration und das Anlagerungsverhalten an Grenzflächen, nur noch mit einer dynamischen Messung der Oberflächenspannung hinreichend genau ermitteln.

Zur Bestimmung der dynamischen Oberflächenspannung wendet man vorzugsweise das Blasendruckverfahren an, bei dem aus einer Kapillare mit bekanntem Durchmesser eine Gasblase in die zu untersuchende Flüssigkeit gedrückt wird. Der hierzu erforderliche Gasdruck erreicht ein Druckmaximum p_{\max} in jenem Moment, wenn der Blasendurchmesser gleich dem Kapillardurchmesser $2r$ wird (s. Fig. 1). Die Oberflächenspannung σ_{Ao} ergibt sich aus

$$\sigma_{Ao} = \frac{(p_{\max} - p_{\text{stat}})}{2} \times r$$

Der statische Druckanteil p_{stat} ist von der Höhe h der Wassersäule über der Kapillare sowie von der Grenzflächenspannung σ_G in der Kapillare abhängig. Um genaue und reproduzierbare Meßergebnisse zu erhalten, werden deshalb hohe Anforderungen an die Fertigungsqualität der Kapillare, deren Handhabung, Aufbewahrung und Reinigung sowie an die Qualität des Druck erzeugenden Gases (partikelfrei und trocken) gestellt.

So ist z.B. diesbezügliche Labormeißtechnik der Firmen Krüss GmbH und Lauda Dr. R. Wobser GmbH & Co. KG bekannt, bei der nach jeder Messung die Kapillare sehr aufwendig in einem Ultraschallbad bzw. in Chrom-Schwefelsäure gereinigt werden muß oder ein vollständiger Wechsel der Kapillare erfolgt.

Die Handhabung dieser Labormeißtechnik ist relativ kompliziert, so daß diese Technik sehr kostenintensiv ist und sich weder für das Automatisieren technischer

Reinigungsprozesse noch für eine Anwendung in waserführenden Geräten im Haushaltsbereich eignet.

Aus der DE-OS 41 12 417 ist eine technische Lösung für ein automatisiertes Meßsystem für das Bestimmen der optimalen Waschmittelkonzentration in Testwaschmaschinen bekannt.

Die Grundlage für diese technische Lösung bildet das vorgenannte Verfahrensprinzip.

Es wird hier aus dem Maximaldruck p_{\max} und dem hydrostatischen Druckanteil mit einem Differenzdruck-Sensor die Druckdifferenz $\Delta p = p_{\max} - p_{\text{hydrostat}}$ gemessen (Fig. 1). Das elektrische Meßsignal ist somit direkt vom Druck Δp abhängig.

Zum Erlassen des hydrostatischen Druckanteils $p_{\text{hydrostat}}$ ist eine zweite Kapillare mit größerem Durchmesser und gleicher Eintauchtiefe notwendig, deren Volumenstrom über ein zusätzliches Ventil geregelt wird.

Die optimale Waschmittelkonzentration ist dann erreicht, wenn die berechnete Waschmittelwirkung bei Zugabe des Waschmittels nicht mehr zunimmt. Die Waschmittelwirkung (Wert 2 abzüglich Wert 1) geteilt durch Wert 2 ergibt sich aus der mit einem Tensiometer gemessenen Waschmittelkonzentration der Waschflüssigkeit (Wert 1) und aus der durch die zugegebene Waschmittelmenge entstehenden Konzentration (Wert 2). Zum Bestimmen der Waschmittelkonzentration der Waschflüssigkeit muß der Zusammenhang zwischen Waschmittelkonzentration und Oberflächenspannung für das Waschmittel bei der jeweils eingestellten Waschttemperatur bekannt sein. Für ein Waschmittel mit unbekanntem Verhalten zwischen Oberflächenspannung, Temperatur und Konzentration ist das beschriebene Verfahren nicht anwendbar. Es muß stets zuerst eine Kalibrierkurve für das eingesetzte Waschmittel experimentell mit einem Tensiometer ermittelt werden.

Ein universelles Anwenden dieses beschriebenen Verfahrens ist somit für eine genaue und automatische Waschmitteldosierung, insbesondere in Haushaltswaschmaschinen nicht möglich, da unterschiedlichste Waschmittel mit unbekannten Eigenschaften zum Einsatz kommen können. Eine Beschränkung auf wenige Waschmittel, deren Kalibrierkurven bekannt sind, ist für den Anwender unzweckmäßig und begrenzt seine Entscheidungsfreiheit bei der Auswahl des Waschmittels.

Es kommt hinzu, daß Störungen des BlasenabrisSES, hervorgerufen durch den Blasenabriß an der zweiten Kapillare, an der Meßkapillare entstehen können. Ebenso können Störungen des BlasenabrisSES entstehen, weil der Abriß der Luftblase an der Meßkapillare gegen die Auftriebskraft gerichtet ist. Ferner können Veränderungen der Grenzflächenspannung σ_G innerhalb der Meßkapillare die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse sehr stark beeinträchtigen. Weiterhin wird der Aufwand der vorgenannten technischen Lösung auf Grund der zweiten Kapillare, die eine separate Steuereinrichtung des Gasstromes, inclusive Ventil benötigt, wesentlich erhöht, was z.B. wiederum zu einer wesentlichen Überschreitung eines für Haushaltswaschmaschinen üblichen Kostenrahmens führen würde.

Alle bisher bekannten Verfahren und Einrichtungen zum Bestimmen der Oberflächenspannung messen den Druck bzw. die Druckdifferenz als Absolutwert, wozu relativ kostenintensive Drucksensoren mit einer sehr genauen Kalibrierung erforderlich sind.

Auf dem Gebiet der Textil- und Geschirreinigung, insbesondere im Haushaltsbereich, sind bis zum jetzigen Zeitpunkt noch keine wirtschaftlichen und marktfähigen Lösungen bekannt, welche es gestatten die Oberflächenspannung tensidhaltiger Wasch- und Spülflüssigkeiten zu messen.

Die Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst werden soll, besteht darin, ein Verfahren und eine Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens zu schaffen, mit dem die Konzentration tensidhaltiger Lösungen durch die Messung der Oberflächenspannung automatisch und unabhängig vom verwendeten Reinigungs- bzw. Waschmittel gesteuert werden kann.

Dies Aufgabe wird durch die im kennzeichnenden Teil der Ansprüche 1 bzw. 9 angegebenen Merkmale gelöst.

Der wesentliche Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber den bekannten technischen Lösungen besteht darin, daß durch die Messung der ersten Ableitung des Blasendruckes nach der Zeit dp/dt (s. Fig. 2) kostengünstige Schalldruckwandler als Sensoren zum Bestimmen der Oberflächenspannung tensidhaltiger Lösungen eingesetzt werden können. Vorteilhaft ist dabei die Füllstandsunabhängigkeit des Meßverfahrens, so daß dessen Anwendung bei unterschiedlichen Füllständen z.B. während des Wasch- und Spülprozesses in Waschmaschinen problemlos möglich ist. Die Füllstandsunabhängigkeit ergibt sich aus der verfahrensbedingten Differentiation des statischen Druckanteils p_{stat} während der Messung mit $dp_{stat}/dt = 0$. Das Meßsignal ist somit proportional zur ersten Ableitung des Blasendruckes nach der Zeit dp/dt , aus der sich mittels Integration (mittels Meßverstärker oder softwaremäßig) der Blasendruck p bzw. der maximale Differenzdruck Δp_{max} ($\Delta p_{max} = p_{max} - p_{stat}$) sowie der Oberflächenspannung σ_{Ao} aus $\sigma_{Ao} = r \times p_{max} / 2$ berechnen läßt. Ebenso ist es möglich, mittels der Kalibrierkurve $\sigma_{Ao} = f(|dp/dt|_{max})$ des Sensors die Oberflächenspannung ohne Integration direkt aus dem Signal des Schalldruckwandlers zu bestimmen. Alternativ zur Messung der ersten Ableitung des Blasendruckes läßt sich auch der Volumenstrom während des Blasenabrisse mit einem Volumenstrom-Sensor messen.

Die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens in Verbindung mit der erfindungsgemäßen Einrichtung ermöglicht einerseits, daß nur die objektiv notwendige Waschmittelmenge eines beliebigen Waschmittels der Waschflotte zugegeben wird und das andererseits der Spülvorgang nur solange durchgeführt werden braucht, bis der Tensidgehalt der Spülflotte eine für Mensch und Umwelt unbedenkliche Konzentration erreicht hat.

Einrichtungsseitig ist der Einsatz einer Meßdüse in der Meßzelle von wesentlichem Vorteil hinsichtlich einer

störungsfreien Funktion der Meßeinrichtung. Bedingt durch die kleine Länge der Düsenöffnung bleibt bei dieser Anordnung die störende Wirkung grenzflächen-spannungsabhängiger Kapillarkräfte, wie sie bei den zum Stand der Technik zu zählenden Meßverfahren mit Kapillaren auftreten können, ohne wesentlichen Einfluß. In der Meßzelle erfolgt die Anordnung der Düse nach oben gerichtet, so daß die Abrißrichtung der natürlichen Auftriebsrichtung der Gasblasen entspricht, wodurch Meßfehler verringert werden.

Diese Anordnung ermöglicht es ferner, wahlweise weitere Meßelektroden z.B. für die Messung der Leitfähigkeit oder auch ein oder mehrere Heizelemente in dieser Meßzelle zu installieren. Die geschaffene Speichermöglichkeit der Meßwerte der Oberflächenspannung gewährleistet weiterhin eine sehr genaue Dosierung der zuzugebenden Waschmittelmengen, wodurch wiederum eine sehr genaue Einhaltung der vorgegebenen Flotten-Konzentrationsgrenzen ermöglicht wird.

Die erfindungsgemäße Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens ist technisch und wirtschaftlich so ausgelegt, daß ein serienmäßiger Einsatz in Textil- oder Geschirreinigungsmaschinen, insbesondere im Haushaltsbereich möglich wird.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung sind aus den Unteransprüchen und aus dem nachfolgenden anhand der Zeichnung prinzipiell beschrieben Ausführungsbeispiel ersichtlich.

Es zeigt

- Fig. 1 eine graphische Darstellung des Meßsignales des Blasenabrisse bei der Druckmessung mit herkömmlichen Meßverfahren,
- Fig. 2 das Meßsignal des Blasenabrisse bei Messung mit einem Schalldruckwandler bzw. mit einem Volumenstrom-Sensor,
- Fig. 3 die Abnahme der Meßgrößen $|dp/dt|_{max}$ bzw. dV/dt_{max} in Abhängigkeit von der zugegebenen Waschmittelmenge,
- Fig. 4 eine prinzipielle, schematische Anordnung einer für die Durchführung des Verfahrens geeigneten Einrichtung.

Eine Meßzelle 1 mit einer eingebauten Meßdüse 2 ist über eine Düsenreinigungs-Einrichtung 4 mit einer Volumenstrom-Regeleinrichtung 5 verbunden. Eine Volumenstromquelle 6 dient dem Erzeugen eines gasförmigen Volumenstromes, welcher nach dem Durchströmen der Volumenstrom-Regeleinrichtung 5 und der Düsenreinigungs-Einrichtung 4 direkt durch die Meßdüse 2 in die Meßzelle 1 gelangt. Des weiteren ist die Meßzelle 1 - in diesem Ausführungsbeispiel über eine Pumpe 10 - mit dem Laugenbehälter 11 einer Waschmaschine oder einer Geschirrspülmaschine verbunden. Dies kann ggf. auch der Flottenspeicher-, ein sonstiger

Laugenaufbereitungsbehälter der Wasch- oder Geschirrspülmaschine oder ein sonstiger Behälter mit Reinigungsflüssigkeit sein.

Die Pumpe 10 wird durch das Programmsteuergerät 9 der Maschine gesteuert.

Die Zufuhr des in der Volumenstromquelle 6 erzeugten gasförmigen Volumenstromes zur Meßdüse 2 ist mit einem Schalldruckwandler 3a verbunden, der z.B. nach dem Elektret- bzw. Kondensatorprinzip die erste Ableitung des entstehenden Blasendruckes in ein elektrisches Signal umwandelt. Alternativ dazu kann anstelle des Schalldruckwandlers 3a auch ein Volumenstrom-Sensor 3b in die Zuführung des gasförmigen Volumenstromes zur Meßdüse 2 geschaltet werden, der ein dem Volumenstrom proportionales elektrisches Meßsignal liefert.

Eine Elektronikeinheit 7 ist mit dem Schalldruckwandler 3a, der Düsenreinigungs-Einrichtung 4, der Volumenstrom-Regleinrichtung 5, einer Waschmittel-Dosiereinrichtung 8 sowie dem Programmsteuergerät 9 der Maschine verbunden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise, wie nachfolgend beschrieben, ablaufen:

Die Pumpe 10 erhält vom Programmsteuergerät 9 ein Signal und fördert eine bestimmte Menge der zu messenden Flüssigkeit aus dem Laugenbehälter 11 in die Meßzelle 1.

Anschließend wird die Pumpe 10 durch ein Signal vom Programmsteuergerät 9 abgeschaltet und der Meßprozeß über das Programmsteuergerät 9 und die Elektronikeinheit 7 gestartet, indem von der Volumenstromquelle 6 ein gasförmiger Volumenstrom erzeugt, mittels der Volumenstrom-Regleinrichtung 5 auf einen konstanten Wert eingestellt und durch die Meßdüse 2 hindurch in die Meßzelle 1 gefördert wird. Die entstehende Blasenfrequenz, hervorgerufen durch den aus der Meßdüse 2 austretenden gasförmigen Volumenstrom, wird durch den Schalldruckwandler 3a oder den Volumenstromsensor 3b erfaßt und als elektrisches Signal der Elektronikeinheit 7 zugeführt. Dort wird die aktuelle Blasenfrequenz mit einem vorgegeben Sollwert verglichen und bei einer Abweichung mit der Volumenstrom-Regleinrichtung 5 nachgeregelt.

Entspricht die Blasenfrequenz dem vorgegebenen Sollwert, wird die Messung durch die Elektronikeinheit 7 gestartet.

Die Messung des Maximalwertes des Betrages der ersten Ableitung des Blasendruckes $|dp/dt|$ bzw. des Volumenstromes dV/dt_{\max} erfolgt bei stehender zu messender Meßflüssigkeit, d.h. die Pumpe 10 ist, wie zuvor erwähnt, ausgeschaltet. Nach Beendigung dieses Meßvorganges schaltet das Programmsteuergerät 9 die Pumpe 10 nach einem Signal von der Elektronikeinheit 7 wieder ein.

Gleichzeitig steuert die Elektronikeinheit 7 den ersten Dosiervorgang der Waschmittel-Dosiereinrichtung 8.

Es wird so die erste Waschmittelportion der Flüssigkeit zugegeben. Durch Umpumpen der Flüssigkeit oder einem bestimmten Dreh-Rhythmus der Wasch-

trommel wird eine entsprechende Verteilung des Waschmittels bzw. Homogenisierung der Flotte erreicht. Der Meßvorgang wird durch die Elektronikeinheit 7 erneut gestartet. Die Dosierung des Reinigungsbzw. Waschmittels erfolgt vorzugsweise in einzelnen Portionen nacheinander. Nach Beendigung dieser Messung wird der aktuelle Meßwert mit dem Meßwert vor der Zugabe der Waschmittelportion - im weiteren Programmablauf vor Zugabe der letzten Waschmittelportion - verglichen. Ist der aktuelle Meßwert kleiner als der vorangegangene Meßwert, erfolgt über die Waschmittel-Dosiereinrichtung 8 die Zugabe einer weiteren Waschmittelportion. Dieser Vergleich wird so oft wiederholt, bis keine wesentliche Abnahme der Meßwerte bzw. der Oberflächenspannung mehr erfolgt. In diesem Fall erfolgt keine weitere Zugabe von Waschmittel, d.h. es ist eine optimale Konzentration des Reinigungs- bzw. Waschmittels (MW opt) erreicht (Fig. 3).

Der Meßprozeß wird jedoch in gewissen Zeitabständen wiederholt, denn durch den anschließenden Reinigungsprozeß wird Reinigungsmittel verbraucht und die Oberflächenspannung nimmt zu. In diesem Fall wird bei Übersteigen eines vorgegebenen Grenzwertes ϵ , z.B. bezogen auf den Meßwert nach der letzten Zugabe des Reinigungsmittels,

erneut Reinigungsmittel zugegeben, bis die optimale Konzentration (MW opt) wieder erreicht ist.

Voraussetzung dafür ist eine Temperaturkonstanz der Wasch- oder Reinigungslösung während des Meß- und Dosierprozesses, was sich z.B. mit einem regelbaren Heizelement realisieren läßt. Besitzt die Reinigungslösung z.B. aufgrund eines großen Volumens eine hinreichend große Wärmekapazität, so daß die Temperatur der Flüssigkeit ausreichend stabil bleibt, läßt sich eine Temperaturregelung vermeiden. In beiden Fällen ist es möglich, die Reinigungslösung in Intervallen zwischen den Dosierprozessen aufzuheizen, um die Dauer des Gesamtprozesses zu verkürzen. Dabei ist jedoch als Bezug für eine Veränderung der Oberflächenspannung durch den nachfolgenden Dosiervorgang eine Messung nach der Beendigung des Heizintervalls, vor dem Dosieren des Reinigungsmittels durchzuführen. Durch diesen Ablauf wird gewährleistet, daß immer eine ausreichend waschaktive Flotte für den Reinigungsprozeß zur Verfügung steht, aber nicht mehr Waschmittel als unbedingt erforderlich, der Flotte zugegeben wird und somit der subjektive Faktor bei der Waschmitteldosierung durch die bedienende Person weitestgehend ausgeschlossen wird.

Bei einem sich anschließenden Spülabschnitt wird ebenfalls dieser Meßprozeß angewendet, nur jetzt im umgekehrten Sinn, d.h., wenn der Meßwertvergleich zwischen dem Meßwert vor der ersten Wasch- bzw. Reinigungsmittelzugabe und dem aktuellen (letzten) Meßwert einen bestimmten vorgegebenen Grenzwert als unterschritten festgestellt hat, kann über die Elektronikeinheit 7 und das Programmsteuergerät 9 der Spülvorgang vorzeitig beendet werden.

Die Elektronikeinheit 7 steuert somit die Waschmittel-

Dosiereinrichtung 8 und die Volumenstrom-Regeleinrichtung 5 und empfängt, verarbeitet, vergleicht und speichert die Meßsignale des Schalldruckwandlers 3a bzw. des Volumenstrom-Sensors 3b. Weiterhin steuert die Elektronikeinheit 7 die Düsenreinigungs-Einrichtung 4, welche zu vorgegebenen Zeitpunkten die Meßdüse 2 automatisch, z.B. mittels einer Reinigungsnadel, reinigt. Der Antrieb dieser Düsenreinigungs-Einrichtung 4 kann in die Volumenstrom-Regeleinrichtung 5 integriert sein, so daß z.B. bei Verwendung eines linearen Schrittmotors als Antrieb, mit der einen Bewegungsrichtung die Ventilfunktion der Volumenstrom-Regeleinrichtung 5 und mit der anderen Bewegungsrichtung die Reinigungsfunktion der Düsenreinigungs-Einrichtung 4 realisiert wird. Die Düsenreinigungs-Einrichtung 4 dient des weiteren auch zum Verschließen der Öffnung der Meßdüse 2 (im Havariefall selbsttätig), so daß während des Durchströmens der Meßzelle 1 oder im Havariefall (z.B. bei Netzausfall) keine Waschflüssigkeit in die Meßdüse 2 sowie in die Zuführung zum Schalldruckwandler 3a bzw. zum Volumenstrom-Sensor 3b eindringen kann.

Aufstellung der verwendeten Bezugszeichen

1	Meßzelle	25
2	Meßdüse	
3a	Schalldruckwandler	
3b	Volumenstrom-Sensor	30
4	Düsenreinigungs-Einrichtung	
5	Volumenstrom-Regeleinrichtung	35
6	Volumenstromquelle	
7	Elektronikeinheit	40
8	Waschmittel-Dosiereinrichtung	
9	Programmsteuerggerät	
10	Pumpe	45
11	Laugenbehälter	

Patentansprüche

1. Verfahren zur füllstandsunabhängigen Bestimmung der Oberflächenspannung flüssiger Substanzen, vorzugsweise geeignet zur Bestimmung und Beeinflussung der Qualität von Flotten beim Waschen und/oder Spülen von verschmutztem bzw. sauberem Textilgut oder Faserstoffen oder ähnlichem mit einer wäßrigen, Tenside oder oberflächenaktive Substanzen enthalten Flüssigkeit, **dadurch gekennzeichnet, daß**

ein gasförmiger Volumenstrom in die zu messende Flüssigkeit eingeleitet und während der Blasenabrisse der zeitliche Verlauf der ersten Ableitung des Blasendruckes nach der Zeit und/oder der zeitliche Verlauf des Volumenstromes gemessen wird und die Oberflächenspannung aus dem Maximalwert des Volumenstromes und/oder aus dem Minimalwert der ersten Ableitung des Druckes dieses Volumenstromes nach der Zeit oder aus dem Maximalwert des Betrages der ersten Ableitung des Druckes nach der Zeit oder aus der Differenz zwischen dem Maximal- und Minimalwert des zeitlichen Verlaufs des Volumenstromes und/oder der ersten Ableitung des Druckes nach der Zeit bestimmt wird, oder daß die Oberflächenspannung aus dem Maximalwert der Integration des zeitlichen Verlaufs der ersten Ableitung des Blasendruckes bestimmt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Volumenstrom in die in einem Behälter befindliche Meßflüssigkeit oder nur in einen Teil der Meßflüssigkeit eingeleitet wird, der sich außerhalb dieses Behälters, vorzugsweise in einem separaten Behälter befindet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** vorzugsweise eine Teilmenge der zu messenden Flüssigkeit umlaufend ist und in diese Teilmenge oder in einen Teil dieser Teilmenge der gasförmige Volumenstrom eingeleitet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** der gasförmige Volumenstrom mit einem Volumenstrom-Sensor (3b) oder die erste Ableitung des Blasendruckes nach der Zeit beim Blasenabriß durch oder mit einem dynamischen, akustischen Sensor, insbesondere einem Schalldruckwandler (3a), vorzugsweise nach dem Elektret-Prinzip bzw. nach dem Kondensator-Mikrophon-Prinzip oder nach dem Tauchspulenmikrophon-Prinzip gemessen wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** Veränderungen der Oberflächenspannung der zu untersuchenden Flüssigkeit vorzugsweise kontinuierlich aus der Differenz zweier aufeinanderfolgender Meßwerte bestimmt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Waschmittel diskontinuierlich oder auch kontinuierlich in einzelnen Portionen der Flotte zugegeben wird und nach jeder Waschmittelzugabe die Änderung (Abnahme) der Oberflächenspannung

gegenüber den Meßwerten vor jeder Waschmittelzugabe bestimmt und die Zugabe von Waschmittel beendet wird, wenn die Oberflächenspannung nicht mehr wesentlich abnimmt.

5

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, daß
während des Verfahrensablaufes, anhand des Wertes der Änderung der Oberflächenspannung der Zeitpunkt für die Zugabe und die Menge des zuzugebenden Waschmittels bestimmt werden und daß diese Waschmittelmenge der Flotte zugegeben wird. 10
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, 15
dadurch gekennzeichnet, daß
nach Beendigung der Waschmittelzugabe der Waschvorgang fortgesetzt und die Oberflächenspannung vorzugsweise diskontinuierlich gemessen wird und eine erneute Zugabe von Waschmittel erfolgt, wenn die Oberflächenspannung gegenüber den Meßwerten nach der letzten Waschmittelzugabe um einen festgelegten Grenzwert angestiegen ist. 20
9. Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 8, 25
dadurch gekennzeichnet, daß
direkt in der zu messenden Flüssigkeit oder in einem Bypaß eine Meßzelle (1), in welcher sich eine Meßdüse (2) befindet, angeordnet ist bzw. die Meßzelle (1) über eine Pumpe (10) mit einem Behälter (11) verbunden ist, wobei die Austrittsöffnung der Meßdüse (2) in Richtung der Auftriebskraft der austretenden Gasblasenweisend angeordnet und vorzugsweise die Länge der Düsenöffnung gleich oder kleiner als der Düsendurchmesser ist. 30 35
10. Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 5 und 9, 40
dadurch gekennzeichnet, daß
die Regelung des Luft- bzw. Gasstromes (Volumenstrom) über ein Ventil bzw. Drosseln und/oder über das Regeln der Volumenstromquelle (6) selbst realisiert wird. 45

50

55

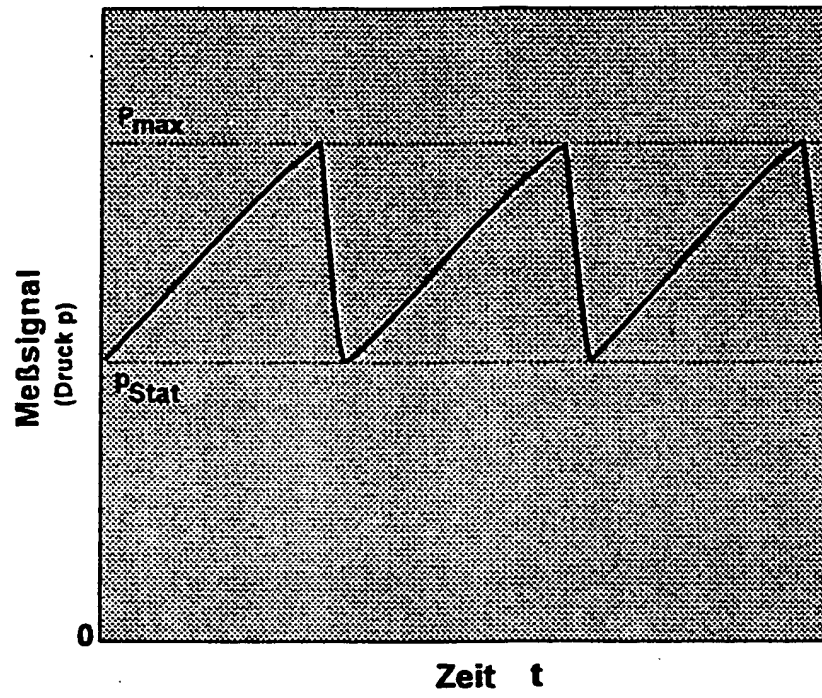


Fig.1

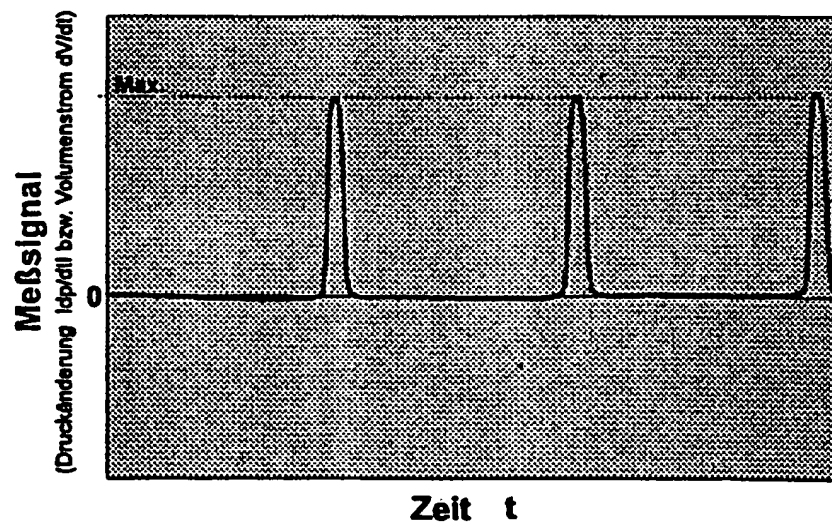


Fig.2

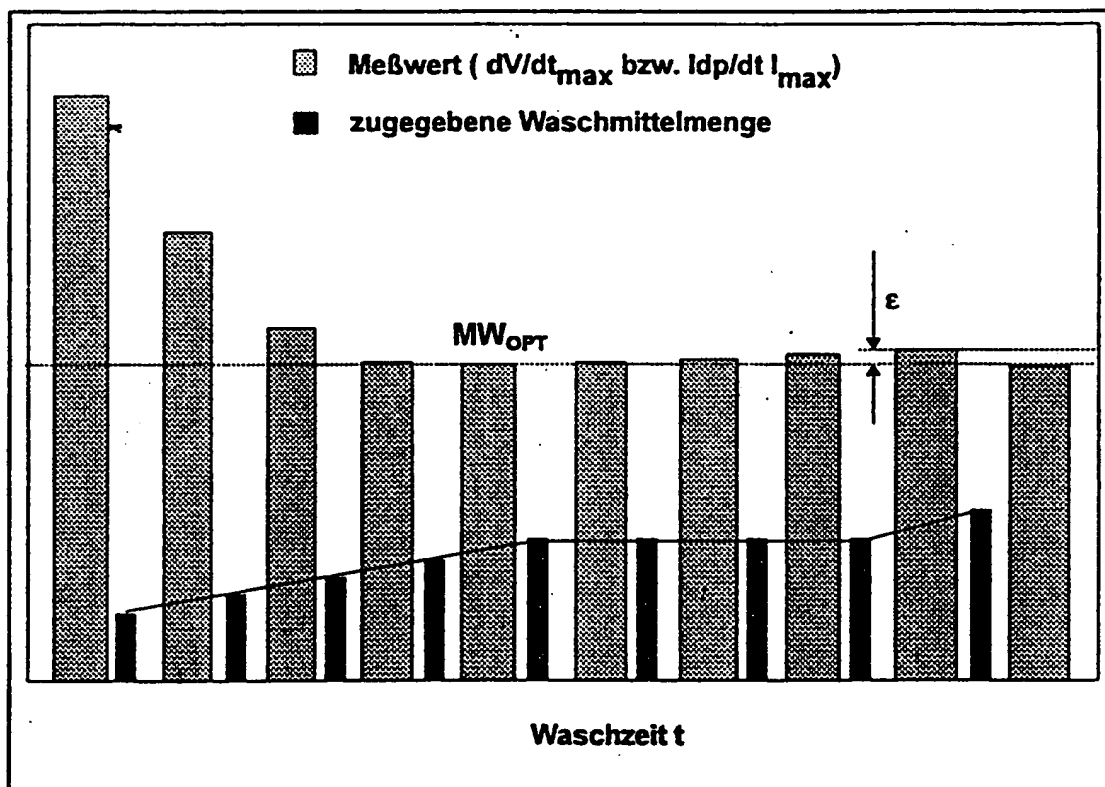


Fig.3

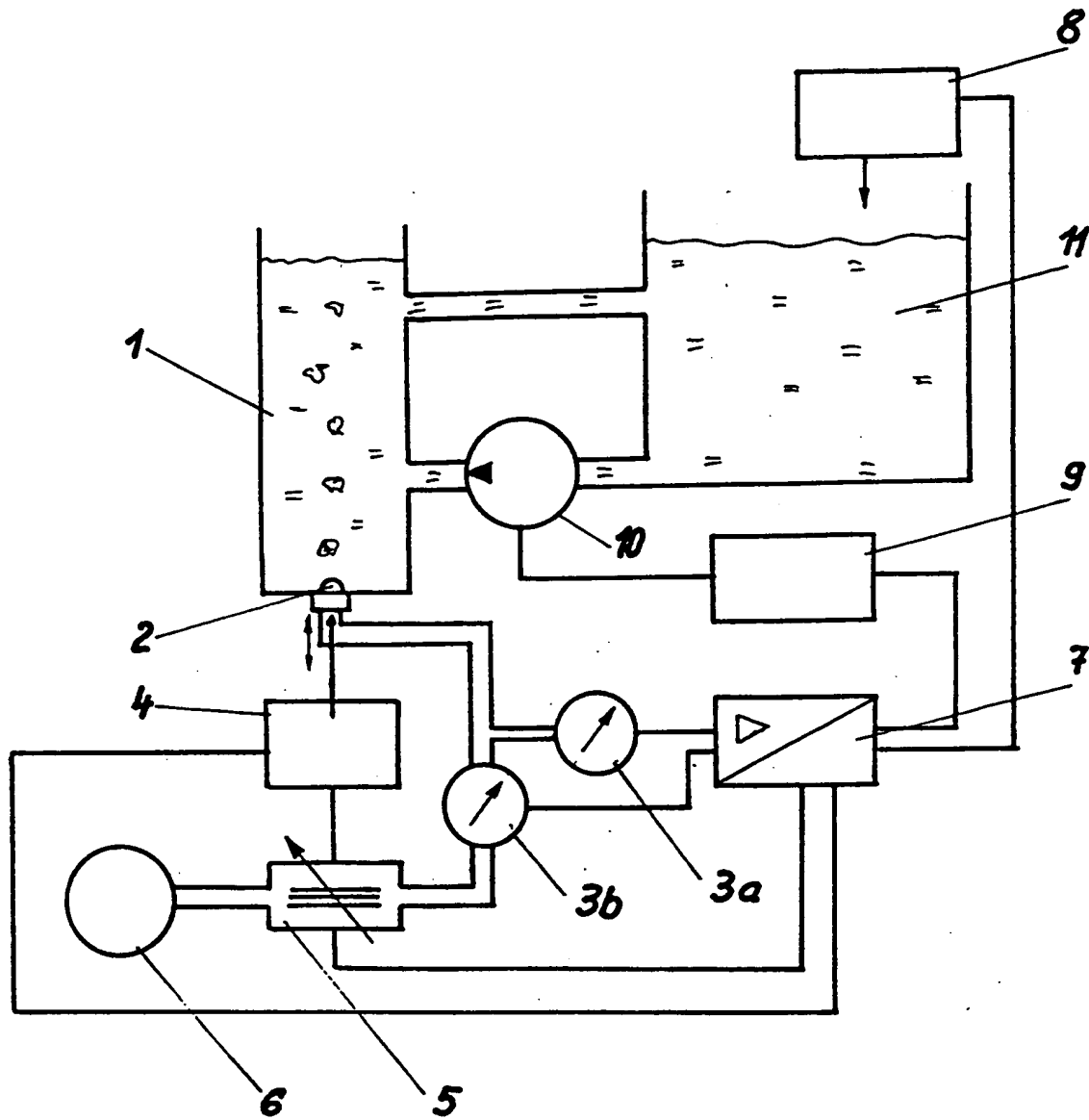


Fig. 4